



特 許 願(4)

昭和 49 年 10 月 2 日

特 許 庁 長 官 殿

1. 発 明 の 名 称

ナリニシイ ソニイフ
難燃性ポリアミド組成物

2. 発 明 者

ナゴヤレミドリナリ イナロアサフン リヤマ
住 所 名古屋市緑区鳴海町字伝治山 8

氏 名

ツツミ 忠 夫

(外 2 名)

3. 特 許 出 願 人

郵便番号

103-0000

住 所

(315) 東京 中央区日本橋室町 2 丁目 2 番地

名 称

東 京 株 式 会 社
代表取締役 藤 吉 次 英

4. 添付書類の目録

(1) 明 細 書

1 通

(2) 願 書 の 副 本

1 通

49-112817

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

難燃性ポリアミド組成物

2. 特 許 請 求 の 範 囲

ポリアミドに 3 ~ 50 重量%のシアヌール酸、イソシアヌール酸あるいはこれらの誘導体を添加してなる物性の良好な難燃性ポリアミド組成物。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は難燃性でしかも物性の良好なポリアミド組成物を提供するものであり、さらに詳しくはポリアミドにシアヌール酸、イソシアヌール酸あるいはこれらの誘導体を添加してなる物性の良好な難燃性ポリアミド組成物を提供するものである。

ポリアミドはそのすぐれた機械的、電気的性質、耐熱性、耐薬品性あるいは加工特性から繊維、成形用材料、接着剤など広い分野において利用されており重要な素材である。近年繊維材

日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-39750

④公開日 昭51. (1976) 4. 2

②特願昭 49-112817

②出願日 昭49. (1974) 10. 2

審査請求 未請求

(全 5 頁)

庁内整理番号

6970 48

6692 48

7206 47

⑤日本分類

2511D41

2511A261

42 D11

⑤ Int. Cl²

C08L 77/00

C08K 5/3411

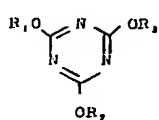
D01F 6/90

料、成形材料をとわず難燃化、無煙化、耐熱性向上などの要求が強まっている。特に火災による事故・災害の教訓から有機高分子化合物の難燃化に対する要求が強く、対策を急がれている。

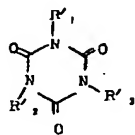
高分子化合物を難燃化する方法についてはハロゲン含有化合物を共重合したり添加したりするのが一般的である。ポリアミドの難燃化についても有機ハロゲン化合物と金属酸化物を併用添加する方法、有機リン化合物や含窒素化合物を添加あるいは共重合する方法など多くの提案がなされている。しかし難燃化することによってポリアミド本来の特徴が大幅に低下したり、紡糸機、成形機などの金属材料を腐食させる腐食性生成物が発生したりあるいは環境汚染の原因になつたりする方法が多く実用上満足のいく難燃ポリアミドの出現が待望されている。

本発明は通常の溶融紡糸、溶融成形の可能なポリアミドに環境汚染、金属腐食、物性低下をおこさずにきわめて高い難燃性を付与することを目的としたものであり、ポリアミドに下記一

一般式で示されるシアヌール酸誘導体あるいはイソシアヌール酸誘導体またはこれらの誘導体を3～50重量部添加してなるポリアミド組成物を提供するものである。



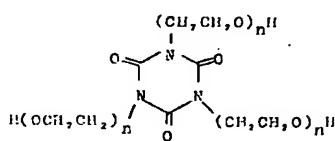
(I)



(II)

上記一般式 (I)、(II) のすべての R, R' が水素の場合 (I) をシアヌール酸、(II) をイソシアヌール酸と呼称するが、現実にはケト-エノール互変異性体であつて両者が別々に存在するものではない。本発明はすべての R, R' が水素であるシアヌール酸、イソシアヌール酸も含むが本発明でシアヌール酸誘導体とは (I) 式の化合物であり、イソシアヌール酸誘導体とは (II) 式の化合物を意味する。上記一般式 (I)、

(II) のすべての R, R' が水素の場合 (I) をシアヌール酸、(II) をイソシアヌール酸と呼称するが、現実にはケト-エノール互変異性体であつて両者が別々に存在するものではない。本発明はすべての R, R' が水素であるシアヌール酸、イソシアヌール酸も含むが本発明でシアヌール酸誘導体とは (I) 式の化合物であり、イソシアヌール酸誘導体とは (II) 式の化合物を意味する。上記一般式 (I)、



(III)

上記したときシアヌール酸、イソシアヌール酸化合物はポリアミドに対し比較的少量 (0.1～1重量部程度) 添加する場合はポリアミドの耐熱性向上に効果がある (特公昭43-9901号公報) が耐熱劣化性に対しては添加量を増大しても効果が增加することなくポリアミドの白

(II) の R, R' がすべて同一であつても異なるものであつても良いが次の内容を示すものとする。すなわち (I)、(II) 式の R, R' は水素あるいは炭素数1～20の脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素基で炭化水素基の一部水素がアミノ基、水酸基、カルボニル基、スルホン酸基あるいは他の炭化水素基で置換されていても良く、あるいはまた炭化水素基が $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-C(=O)-$ などと結合されたものであつてもよい。これら一般式 (I) あるいは (II) で示される代表的例を示すならば次のときのものである。ただし本発明は下記化合物に限定されるものではない。シアヌール酸あるいはイソシアヌール酸、トリメチルシアヌレート、ジメチルシアヌレート、モノメチルシアヌレート、トリフェニルシアヌレート、ジエチルフェニルシアヌレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) シアヌレート、トリス (2-アミノエチル) シアヌレート、シアヌール酸のエチレンオキシド付加物、トリエチルイソシアヌレート、ジ (2-ヒドロキシエチル)

度向上、耐熱性改良には少量の方が好ましい。ところが焼くべきことに3重量部以上の大量添加を試みたところ少量添加の場合からは類推されない難燃化が可能であるという知見が得られ、本発明に到達したものである。しかし難燃性能についても多量に添加すればするほど効果が増大するものとはいえず、逆にポリアミドの特性を低下させるなど好ましくない。すなわちポリアミド本来の特性を保持しながら高度の難燃性を付与しようとする場合、上記したときシアヌール酸、イソシアヌール酸誘導体の添加量は3重量部以上、好ましくは5重量部以上30重量部以下、好ましくは20重量部以下である。

本発明に用いるポリアミドは通常密着加工によつて繊維、成形品となし得るラクタムあるいはアミノカルボン酸またはその誘導体を重合させることによつて得られる、あるいはジアミンとジカルボン酸またはその誘導体とを重合させることによつて得られるあらゆる種類のポリアミド、しかもホモポリアミド、コポリアミドさらには

これらポリアミド同志のブレンド物や他の熱可塑性高分子化合物を50重量%以下まではブレンドすることが許されるあらゆる種類のポリアミドを包含する。このようなポリアミドのうち典型的な例を示すならば、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリドデカンアミド（ナイロン12）、コポリ（カプロアミドーヘキサメチレンアジバミド）（ナイロン6/66）、コポリ（ヘキサメチレンセバカミドー2,2,4-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド）、コポリ（ウンデカンアミドードデカメチレンヘキサヒドロイソフタルアミド）など脂肪族、脂環族、芳香族のモノマを用いた単一重合体、共重合体が挙げられる。またたとえばナイロン6のようなポリアミドに50重量%までのポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネートなどのポリアミド以外

のポリマをブレンドした組成物やナイロン6とナイロン66のポリアミド同志のブレンド物も用いることができる。

本発明の組成物を調整する方法は特に限定されるものではなく、ポリアミドと難燃剤としてのシアヌール酸、イソシアヌール酸誘導体を均一に混合することができればいかなる方法を採用してもよい。最も一般的で容易に実施できる方法はポリアミドの重合時に添加する方法、ポリアミドペレットに添加剤を均一分散させ押出機で溶融混練する方法などである。またポリアミドペレットに添加剤を添加する場合にも液状、粉末状のシアヌール酸、イソシアヌール酸誘導体をそのままあるいは錠剤などの形として添加してもよいし、別途高濃度に添加したマスターペレットを準備して添加してもよい。さらに本発明組成物には通常の染料、顔料、充填剤、繊維状補強充填剤、耐熱耐候剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤などを添加することも可能である。本発明の難燃性ポリアミド組成物は従来公知の

— 7 —

ハロゲン化炭化水素と酸化アンチモンに代表されるハロゲン系難燃剤による難燃化組成物に比して金属腐食性、環境汚染がなく物性もすぐれているので衣料用・産業用の繊維、電子電気機器部品などの成形材料としてきわめて有用である。

以下実施例をもつて本発明の有用性を詳細に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。なお実施例では以下に示す方法で難燃性および機械的物性を評価した。

1. 難燃性の評価

米国UL規格（UL-94）に準じて行なつた。長さ5インチ、幅1/2インチ、厚み1/16、1/8、1/41インチの試験片について垂直燃焼法で実施する。試験片を垂直に保持し、その下端にバーナーの火炎を10秒間接炎し、火炎を取除いてから試験片が消火するまでの時間を計測する。さらに消火したらすぐに2回目の接炎を10秒間行ない再び消火するまでの時間を計測する。試験片の下部には綿を

— 8 —

置き試験片からの溶融滴下物によつて綿が発火するか否かも観察する。以上の操作を5本の試験片について実施し、次の基準にしたがつて難燃性のランク付けを行なう。

各1回の接炎での燃焼最高時間	5本の試験片の燃焼時間の合計	綿発火の有無	難燃性のランク
10秒以内	50秒以内	無	V-0
30秒以内	250秒以内	無	V-1
30秒以内	250秒以内	有	V-2

なおV-0が最も高度の難燃性ランクであるがV-2に合格しない場合、ULの規格では別途ランク付けをすることになつてゐるが本実施例ではV-2以下として示した。

2. 機械的性質の評価

JIS-K-6810-70の方法に従い引張強さと伸びおよびアイゾット衝撃強さを測定する。なお難燃性の評価も同様であるが評価に

用いる試験片は実施例中に示すことと変わらない限り3オンスのスクリーインライン型射出成形機を用いて金型温度80℃で成形した。

実施例 1

ナイロン6 (98%硫酸1g/100mg濃度2.5℃で測定した相対粘度3.15) ベレットに5.5重量%のシアヌール酸を加え、シリンダー温度250℃に設定した45mmφの押出機に供給し、混練押出した。乳白色透明感ある外観良好なガットが押出された。水浴を通して冷却し続いてカッターで切断して組成物ベレットとする。このベレットを80℃減圧下15時間乾燥してから試験片を成形した。この試験片について難燃性を評価したところ1/16、1/8、1/4インチ各厚みとも最も難燃性の高いランクであるV-0であつた。また機械的性質も引張強さ740 kg/cm²、破断伸び50%、アイゾット衝撃強さ、(ノッチ付き) 4.8 kg・cm/cmであり、きわめてすぐれた物性を有する難燃性ポリアミドであつた。

- 1 1 -

実施例 3

東レ製射出成形用ガラス繊維強化ナイロン66 (GM30010-50) にトリフェニルシアヌレート1.35、1.0、2.0、3.0、4.0重量%添加した組成物を作る。トリフェニルシアヌレートが3.0、4.0重量%のものは押出機で溶融混練する場合、押出機スクリーへのかみ込みが悪く吐出安定性が不良であり、特に4.0重量%のものはひんばんにガット切れを起こして實際上安定操業できなかつた。これら組成物から成形した試験片について難燃性を評価したところトリフェニルシアヌレート5.1、0.2、0重量%添加のものはV-0ランクの難燃性を示したが、1重量%では試験片が完全に燃焼し自己消火性を示さず3重量%のものはV-2ランクであつた。

実施例 4

ナイロン66 (98%硫酸1g/100mg濃度、2.5℃で測定した相対粘度2.95) およびカプロラクタムを20重量%共重合したナイロン6/66共重合体(同上の条件で測定した

実施例 2

通常市販のナイロン6射出成形用グレード80重量部に同様射出成形用グレードとして市販されているポリブチレンテレフタレート(PBT)樹脂20重量部をベレット同志混合する。ここにイソシアヌール酸のエチレンオキシド付加物(本文中に示した式(Ⅲ)の化合物でnは平均5のもの)15重量部を加え、実施例1同様に液溶混練した。押出されるガットは乳白色不透明で柔軟であつた。射出成形で成形した試験片もかなり柔軟な外観良好な成形品であつた。この試験片について難燃性を評価したところ1/16インチについては溶融滴下物による綿発火がありV-2ランクとなつたが1/8、1/4インチ厚みのものはほとんど不燃性に近い難燃性能でV-0であつた。機械的性質は引張強さ625 kg/cm²、破断伸び140%、アイゾット衝撃強さ6.5 kg・cm/cmであり、柔軟で可撓性に富んだ難燃組成物であつた。

- 1 2 -

相対粘度3.45) ベレットを準備する。一方カプロラクタム-アジピン酸・ヘキサメチレンジアミン-セバシン酸・ヘキサメチレンジアミンの三者を共重合した融点139℃のナイロン6/66/610共重合体粉末にシアヌール酸とトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート重量比で4:1に混合したものを30重量%添加し、押出機で混練したマスターベレットを用意する。ナイロン66およびナイロン6/66ベレットに上記マスターベレットを80:20の重量比で混合し、そのまま射出成形した。乳白色ほぼ透明な試験片が得られる。この試験片について評価した難燃性および機械的性質は表の通りであつた。

	ナイロン66	ナイロン6/66
難燃性	1/16インチ V-0	V-0
	1/8	"
	1/4	"
引張強さ kg/cm ²	720	675
破断伸び %	55	80
アイゾット衝撃強さ kg・cm/cm	4.3	4.8

なお、ナイロン 6 / 6 重合体についてマスターベレットとの混合比率を変えて同様の検討を行なつた。マスターベレットの混合率が 10% 以下では十分な難燃性が得られず、10% 以上ではきわめて高い難燃性を有する柔軟で耐衝撃性もすぐれた試験片が得られた。

特許出願人 東 レ 株 式 会 社

5. 前記以外の発明者

アイチケンカスガ イフヘルムラ オオサキヤ
愛知県西春日井郡春日村大字下之郷 5749
カトリノオ
加藤延雄

ナゴヤシナエタ ヲロロナロロ
名古屋市南区四条町 1-40
マナベ ヤスオ
真鍋泰雄

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.